

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-165218

(43)Date of publication of application : 02.07.1993

(51)Int.Cl. G03F 7/038
G03F 7/004
G03F 7/027
G03F 7/028
G03F 7/26
H01L 21/027

(21)Application number : 03-353340

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 16.12.1991

(72)Inventor : YAJIMA MIKIO
NAKAMURA KENJI
KANAI HIROMI

(54) NEGATIVE PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a negative photosensitive compsn. for alkali development used for formation of patterns of semiconductor integrated circuits, photomasks, flat panel displays, etc., and especially, a photosensitive compsn. suitable as a negative resist for formation of patterns by lift-off method.

CONSTITUTION: The compsn. contains a component (A) which crosslinks by exposure to light or by exposure and successive heat treatment, an alkali-soluble resin (B) and at least one compd.(C) which absorbs rays used for exposure. An alkali aq. soln. is used as a developer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.07.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.11.1997

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2989064

[Date of registration] 08.10.1999

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection] 09-020952[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection] 12.12.1997

[Date of extinction of right]

(10)日本特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-165218

(43)公開日 平成5年(1993)7月2日

(51)Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 F	7/038	5 0 5		
	7/004	5 0 3		
	7/027			
	7/028			
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R
審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平3-353340

(22)出願日 平成3年(1991)12月16日

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 谷島 幹男

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72)発明者 中村 健司

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72)発明者 金井 ひろみ

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(74)代理人 弁理士 西川 繁明

(54)【発明の名称】 ネガ型感光性組成物

(57)【要約】

【目的】 半導体集積回路、フォトマスク、フラットパネルディスプレイ等のパターン形成に用いられるアルカリ現像型のネガ型感光性組成物を提供すること。特にリフトオフ法によるパターン形成用ネガ型レジストとして好適な感光性組成物を提供すること。

【構成】 (A) 光線による露光、または露光と引き続く熱処理によって架橋する成分、(B) アルカリ可溶性樹脂、および(C) 露光する光線を吸収する化合物を少なくとも一種含有し、かつ、アルカリ性水溶液を現像液とすることを特徴とするネガ型感光性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 光線による露光、または露光と引き続く熱処理によって架橋する成分、(B) アルカリ可溶性樹脂、および(C) 露光する光線を吸収する化合物を少なくとも一種含有し、かつ、アルカリ性水溶液を現像液とすることを特徴とするネガ型感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ネガ型感光性組成物に関し、さらに詳しくは、半導体集積回路、フォトマスク、フラットパネルディスプレイ等のパターン形成に用いられるアルカリ現像型のネガ型感光性レジストに関する。

【0002】本発明のネガ型感光性組成物は、オーバーハング状または逆テーパー状のレジストパターンを形成するため、特にリフトオフ (lift-off) 法によるパターン形成用ネガ型レジストとして好適である。また、本発明のネガ型感光性組成物は、露光量を調整することにより順テーパー状のパターンを形成させることができるため、エッチング用レジストとしても使用すること

【0003】

【従来の技術】ウェットエッチングやドライエッチングにより基板上にパターンを形成するのに使用されるフォトレジスト (エッチング用レジスト) としては、ポジ型、ネガ型とも種々の感光性組成物が知られているが、リフトオフ法によるパターン形成用のフォトレジスト (リフトオフ用レジスト) としては、必ずしも好適なもの知られていないのが現状である。

【0004】リフトオフ法では、まず、基板上のレジスト膜をパターン状に露光した後、現像し、次いで、得られたレジストパターンを有する基板上に金属を蒸着させる。しかる後、レジスト部分を剥離除去すれば、金属蒸着膜によるパターンが基板上に残る。ところで、レジストパターンを有する基板上に金属を蒸着すると、蒸着膜は、レジストパターンおよび基板上に形成されるが、レジストパターンの断面形状がオーバーハング状または逆テーパー状であれば、基板上に形成される蒸着膜は、レジストパターンおよびその上に形成される蒸着膜とは独立した蒸着状態となるため好ましい。

【0005】しかしながら、従来、このようなリフトオフ用のレジストパターンを形成できる好適なフォトレジスト材料が少ないため、エッチング用レジストの処理工程に工夫をしてオーバーハング状のレジストパターンを形成し、リフトオフ法によるパターン形成に供していた。

【0006】例えば、ノボラック樹脂とキノジアジド化合物とからなるポジ型フォトレジストをリフトオフ用レジストとして用いる場合に、露光後、現像前にレジスト

に対する溶解速度を低下させることにより、オーバーハング状のレジストパターンを形成する方法が知られている。ところが、この方法では、レジストパターンの上部がヒサシ状に薄く張り出すため、この上に堆積した金属蒸着膜のためにヒサシ状部分が垂れ下がってしまい、基板上に形成された蒸着膜とショートするなどの問題を有している。しかも、現像前のレジスト膜全体が現像液に溶けにくくなるため、現像速度に場所によるムラが出やすいという問題がある。

【0007】

【発明の解決しようとする課題】本発明の目的は、半導体集積回路、フォトマスク、フラットパネルディスプレイ等のパターン形成に用いられるアルカリ現像型のネガ型感光性組成物を提供することにある。また、本発明の目的は、特にリフトオフ法によるパターン形成用ネガ型レジストとして好適な感光性組成物を提供することにある。

【0008】本発明者らは、前記従来技術の欠点を解決すべく鋭意研究の結果、光線による露光、または露光と引き続く熱処理によって架橋する成分と、アルカリ可溶性樹脂と、露光する光線を吸収する化合物を少なくとも一種含有するネガ型感光性組成物がアルカリ性水溶液を現像液として使用した場合に、特にリフトオフ法に好適なオーバーハング状または逆テーパー状のレジストパターンを形成できることを見出した。

【0009】このネガ型感光性組成物は、露光量を調整することにより、レジストパターンの形状を順テーパー状にも変えることができるため、通常のエッチング用レジストとしても使用することができる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、(A) 光線による露光、または露光と引き続く熱処理によって架橋する成分、(B) アルカリ可溶性樹脂、および(C) 露光する光線を吸収する化合物を少なくとも一種含有し、かつ、アルカリ性水溶液を現像液とすることを特徴とするネガ型感光性組成物が提供される。

【0011】以下、本発明について詳述する。本発明のネガ型感光性組成物は、以下の3つの成分(A)～

(C)を必須成分として含有するものである。

成分(A)：光線の露光によって単独で、または他の化合物と架橋する化合物、あるいは露光によって架橋反応の触媒等を生じ、露光後の熱処理を経て、その化合物自身または他の化合物と架橋する化合物ないし化合物群。

成分(B)：アルカリ性水溶液である現像液に可溶で、かつ、水に対しては実質的に不溶の樹脂状の成分。

成分(C)：成分(A)の架橋反応に関わる露光光線を吸収する成分。

これを膜状に塗布して用いるが、そのために有機溶剤に溶解して溶液とするか、あるいは均一な粉体として塗布するなどの方法で成膜し、必要に応じて残留する溶剤を乾燥する。このようにして得られたネガ型感光性組成物からなるレジスト膜を有する基板は、常法によりパターンに露光し、現像処理して用いる。

【0013】露光の光源としては、主に紫外線を使用し、パターン状に露光した後、そのまま、あるいは露光後の熱処理（ポストエクスポージャー）を行い、次いで無機または有機化合物のアルカリ性水溶液を現像液として現像する。現像後、基板上にネガ型のパターンが形成される。

【0014】<成分(A)>本発明のネガ型感光性組成物の成分(A)としては、(1)活性光線の照射によってラジカルを発生する光重合開始剤と、該ラジカルによって重合する不飽和炭化水素基を有する化合物と、必要に応じて光反応の効率を高めるための増感剤の組み合わせを挙げることができる。

【0015】光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾインまたはベンゾインエーテル誘導体が挙げられる。これらは、パターンを露光する光源の波長に応じて分光感度の面から共役系を選択する必要があるが、特に構造上限定されるものではない。

【0016】不飽和炭化水素基を有する化合物としては、(メタ)アクリル酸エステル類、特に複数の(メタ)アクリル酸残基を有する多官能化合物が好ましい。多官能の不飽和炭化水素基を有する化合物は、現像液であるアルカリ性水溶液に対してある程度の溶解性をもつものであることが、現像後の残渣が少なくなるので好ましい。

【0017】成分(A)として、前記の他に、(2)活性光線の照射によって酸を発生する化合物の(以下、「酸発生剤」と略記)と、該酸によって架橋する化合物の組み合わせが挙げられる。

【0018】活性光線によって酸を発生する化合物としては、例えば、芳香族スルホン酸エステル類、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルフォニウム塩、ハロゲン化アルキル残基を有する芳香族化合物が挙げられる。これらについては、既述の光重合開始剤と同様に分光感度の面から選択することが好ましい。

【0019】酸発生剤から発生した酸によって架橋する化合物としては、例えば、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、アルキルエーテル化メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アルキルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アルキルエーテル化ユリア樹脂、ウレタン-ホルムアルデヒド樹脂、レゾール型フェノールホルムアルデヒド樹脂、アルキルエーテル化レゾール型フェノールホルムアルデヒド樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。

いが、通常、成分(B)のアルカリ可溶性樹脂100重量部に対し、0.1~20重量部、好ましくは0.5~5重量部の範囲で使用する。

【0021】<成分(B)>本発明のネガ型感光性組成物の成分(B)としては、フェノール性水酸基を有する化合物とアルデヒド類を酸またはアルカリの存在下で反応させて得られるフェノール樹脂類、例えば、フェノールやアルキルフェノールとホルムアルデヒドをシュウ酸で付加縮合したノボラック樹脂、同様の原料をアルカリまたは中性条件で付加反応しないしは一部縮合させて得られるレゾール型フェノール樹脂などがある。

【0022】また、不飽和アルキル基置換フェノール化合物の付加重合高分子として、例えば、ポリ(p-ビニルフェノール)、ポリ(p-イソプロペニルフェノール)およびこれらのモノマーの異性体の単一重合体や共重合体が挙げられる。

【0023】さらに、不飽和カルボン酸または不飽和カルボン酸無水物の単一あるいは共重合体として、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等、およびそれらの無水物と不飽和炭化水素の付加重合高分子が挙げられる。また、ロジン、シェラックなどの天然樹脂を用いることもできる。

【0024】<成分(C)>本発明のネガ型感光性組成物の成分(C)としては、露光するための光源の波長に応じて、その波長領域に吸収領域を有する化合物を選択すればよい。

【0025】ただし、現像液であるアルカリ水溶液に対して溶解度が低いもの場合は、現像後に基板上に残留し易いので、フェノール性水酸基やカルボキシ基、スルフォニル基等の酸性残基を付与し、アルカリ水溶液に対する溶解度を高めたものが好ましい。また、こうした残渣発生の問題を解決する目的で、より吸光度の高い化合物を選択して、少ない添加量で充分な吸光度が得られるようにするとよい。形成されたレジストパターンが、ポストバークやスパッタリング工程で高温にさらされる場合は、該化合物が昇華して装置を汚染する場合があるので、昇華性の低い化合物の方が好ましい。

【0026】本発明の成分(C)としては、いわゆるアゾ染料、例えば、アゾベンゼン誘導体、アゾナフタレン誘導体、アリアルピロリドン、アゾベンゼンまたはアゾナフタレン置換体、さらにピラゾロン、ベンズピラゾロン、ピラゾール、イミダゾール、チアゾール等の複素環のアリアルアゾ化合物等が挙げられる。

【0027】これらのアリアルアゾ化合物は、吸収波長を所望の領域に設定するために共役系の長さや置換基を適宜選択する。例えば、スルホン酸(金属塩)基、スルフィン酸エステル基、スルフォニル基、カルボキシ基、シアノ基、(置換)アリアルまたはアルキルカルボニル基、ハロゲン等の電子吸引基で置換することによって短

換)アルキル、(置換)アリールまたはポリオキシアルキレン基などで置換されたアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基またはアリールオキシ基等の電子供与基によって吸収波長を長波長領域に設定することもできる。

【0028】置換基には、アミノ基のようにアルカリに対する溶解性を低下する基と、カルボキシ基やヒドロキシ基のようにアルカリに対する溶解性を高める基があるので、本発明のネガ型感光性組成物の感度が実用的水準になるように適宜選定することが望ましい。

【0029】アゾ染料の場合は、化合物の構造を選択することによって200~500nmの広い波長領域で種々の化合物を用いることができる。こうした共役系の長さや置換基の選定は、アゾ染料以外の化合物についても当てはまる。

【0030】主に300~400nm台の光源に対応する化合物として、(置換)ベンズアルデヒドと活性メチレン基を有する化合物を結合してえられるスチレン誘導体が挙げられる。ベンズアルデヒドの置換基としては(ヒドロキシ、アルコキシまたはハロ)アルキルアミノ基、ポリオキシアルキレンアミノ基、ヒドロキシ基、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、アルキルまたはアリールカルボニル基等が挙げられる。活性メチレン基を有する化合物としては、例えば、アセトニトリル、 α -シアノ酢酸エステル、 α -シアノケトン類、マロン酸エステル、アセト酢酸エステル等の1,3-ジケトン類等が挙げられる。

【0031】また、アリールピラゾンとアリールアルデヒドを結合して得られるメチン染料類、アリールベンゾトリアゾール類、アミンとアルデヒドの縮合物として得られるアゾメチン染料、クルクミン、キサントン等の天然化合物等を用いることもできる。

【0032】さらに、アリールヒドロキシ基を有する染料のキノンジアドスルホン酸エステル化合物やビスアジド化合物など露光光を吸収すると同時にアルカリに対する溶解性を変化させたり、架橋反応する化合物を用いて、現像特性を調整してもよい。

【0033】本発明の成分(C)の使用割合は、本発明の感光性組成物を使用する膜厚に応じて最適な領域が存在し、膜厚が薄い場合は多く、厚い場合は少なくてよい。成分(C)は、通常、成分(B)のアルカリ可溶性樹脂100重量部に対し、0.1~15重量部、好ましくは0.5~5重量部の範囲で使用する。

【0034】<ネガ型感光性組成物>本発明のネガ型感光性組成物は、粉体として使用してもよいが、通常は上記成分(A)~(C)を溶剤に均一に溶解し、濾過して使用に供される。溶液中の固型分は、通常10~40重量%程度である。

【0035】溶剤としては、例えば、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；メチルエチルケトン、メチ

酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル等の酢酸エステル類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等、さらにエチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、 γ -ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸エチル等が挙げられる。

【0036】本発明のネガ型感光性組成物には、所望に応じて界面活性剤等の添加剤を添加することができる。

【0037】本発明のネガ型感光性組成物の使用方法は、まず、回転塗布等によって基板上に均一に塗布し、80~110℃で熱処理して0.5~数 μ mの乾燥した膜を形成する。ついで、所望の光源を用いてパターン状に露光する。本発明のネガ型感光性組成物が、不飽和カルボン酸共重合体、光重合開始剤、多官能(メタ)アクリル酸エステルおよび光吸収性の化合物からなる場合は、そのまま現像することができるが、光によって酸を発生する化合物と酸で架橋する化合物を含む系の場合には、架橋反応を促進する目的で、露光後に100~130℃程度の熱処理(ポストエクスポージャーバーク：以下、「PEB」と略記)をした後に、現像する。

【0038】露光する光源としては、436nm、405nm、365nm、254nm等の水銀の輝線スペクトルや、248nmのKrFエキシマレーザー光源等を用いることができる。

【0039】本発明のネガ型組成物は、露光部が架橋してネガ型に作用するので露光量が一定量以上になると現像後にレジスト膜が残りはじめる。この露光エネルギーをE_{th}と称する。断面形状がオーバーハング状または逆テーパー状のレジストパターンは、通常E_{th}の2倍程度以下の露光量で得られる。露光量をさらに増加させると、オーバーハング状や逆テーパー状ではなく、順テーパー状のレジストパターンが得られるので、通常のエッチング法に供することができる。

【0040】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例中の部および%は、特に断りのない限り重量基準である。

【0041】

【実施例1】
メタクリル酸：メタクリル酸メチルの組成比が20：80モルで、重量平均分子量3万のメタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体100部、ベンタエリトールテトラアクリル酸エステル6部、ミヒラーケトン2部、および4-（4-ジメチルアミノフェニルアゾ）フェノール2部をエチルセロソルブアセテート/エチルセロソルブ=60/40の混合溶媒330部に溶解し、0.22 μ mのメンブランフィルターで濾過してネガ型感光性組成物溶液を調製した。

をスピコンコートし、ホットプレート上で90℃60秒間ブリークして1.5μmの膜厚のレジスト膜を有するウェハを得た。このウェハをg線/i線の照度比が7/5 (mW/cm²)の状態のPLA501F型コンタクト露光装置で、ステップタブレットを介して露光して感度を測定した。0.5%NaOH水溶液で60秒間パドル現像したところ、感度は、87mJ/cm²であった。

【0043】同様にして、1.5μm膜厚のレジスト膜を形成したウェハを解像力評価用マスクを介して、感度の0.2倍刻みで、感度の1.2倍から2.6倍まで露光した。現像は感度測定と同様にした。ウェハを割り、パターン断面を走査型電子顕微鏡で観察した。露光量が感度の1.4倍から2.0倍の範囲では、3μmラインアンドスペース以上のサイズのパターンは全てエッジが逆テーパー状になっていた。表面だけがヒサシ状になることは無かった。

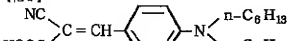
【0044】上記のようにして形成したレジストパターンを有するウェハに、以下の通りリフトオフ法によるアルミ配線形成手順を適用した。254nmの照度が1.2mW/cm²の高圧水銀灯を200秒間照射してレジストパターンを焼き固めた後、レジストパターン面を上に置いて、ウェハを200℃に設定したホットプレート上に置いてアルミニウムを真空蒸着し、約4000Åの膜厚の蒸着膜を形成した。次に、真空蒸着したウェハを50℃に加温したジメチルホルムキサイド中で揺り動かして、イソプロピルアルコールで洗浄乾燥してレジストパターン部分を剥離した。

【0045】真空蒸着した状態のレジストパターンの状態と、剥離後の状態を電子顕微鏡で観察した結果、レジストパターンのエッジの逆テーパー部の下にはアルミニウムのまわりこみは無く、逆テーパーの変形も無かった。レジストパターン剥離後のアルミニウム蒸着膜によるパターンは、ショートや断線がなくアルミニウムパターンエッジ部のメクレも見られなかった。

【0046】【実施例2】m-クレゾール/p-クレゾール=60/40の仕込みでホルムアルデヒドと付加縮合した重量平均分子量5200のノボラック樹脂100部、ヘキサトキシメチル化メラミン10部、2-(4-メトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン3部、4-(4-ジメチルアミノフェニルアゾ)-フェノール2部、および下式の構造の化合物1部をエチルセロソルブアセテート300部に溶解してメンブランフィルターで濾過して感光性組成物を調製した。

【0047】

【化1】



【0048】露光装置として、NSR1755i7A型i線ステッパー（照度500mW/cm²）を使用し、感度測定時は露光量を変化させて石英板を介して露光した。露光後ホットプレート上、110℃で90秒間ポストエクスポージャーコートして、2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロキシド水溶液で60秒間パドル現像した以外は、実施例1と同様に感度測定とパターン形成を行った。感度は30mJ/cm²で、感度の1.2倍から2.0倍の範囲で1.5μmラインアンドスペース以上のパターンは、全てエッジが逆テーパー状になり、ヒサシは見られなかった。

【0049】上記のレジストパターンを有するウェハに対して、実施例1と同様にアルミニウムのリフトオフ手順を適用した。レジストパターンの変形や逆テーパー部下へのアルミニウムのまわりこみも無かった。また、レジストパターン剥離後のアルミニウムパターンは、断線、ショート、メクレ等は無かった。

【0050】【比較例1】m-クレゾール/p-クレゾール=60/40の仕込みでホルムアルデヒドと付加縮合した重量平均分子量9800のノボラック樹脂100部、および2,3,4-トリドロキシベンゾフェノンとo-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライドの1対2モル仕込みのエステル化合物20部をエチルセロソルブアセテート360部に溶解し、濾過してポジ型フォトリジストを調製した。

【0051】上記レジストを、単結晶シリコンウェハ基板上にスピコンコートし、100℃のホットプレート上で60秒ブリークして1.5μm膜厚のレジスト膜を有するウェハを得た。このウェハをキレン/酢酸エチル=1/1重量比の溶媒に室温で30秒間浸漬後、乾燥した。現像液として2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロキシドを用いた以外は実施例1と同様に感度測定とパターン形成を行った。

【0052】感度は60mJ/cm²であった。レジストパターンは2μmラインアンドスペース以上のサイズは1.8倍以上の露光量で解像し、レジストパターンのサイズや露光量に殆ど関係なく表面部には約2000〜3000Åの厚みのヒサシが形成されていた。しかし、ヒサシの下部はスズを引いていて、その先端はレジストパターンの裾部エッジに達していなかった。

【0053】上記のウェハに対して、実施例1と同様の手順でアルミニウムのリフトオフを実施した。蒸着後のレジストパターンはヒサシが垂れ下がり、場所によってはレジストパターン上に堆積したアルミニウム蒸着膜と基板上のアルミニウム蒸着膜が繋がっていた。レジストパターン剥離後は、アルミニウム蒸着膜どうしが繋がったために剥離できない部分と、アルミニウムパターンのメクレが観察された。

【0054】

現像可能で、しかも通常のエッチング用レジストとして
のみならず、良好なオーバーハング状または逆テーパー*

* 状のレジストパターンを与え、リフトオフ用レジストと
して好適なネガ型感光性組成物が提供される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 F 7/26

5 1 3

7124-2H

H 0 1 L 21/027